

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-15269

⑬ Int. Cl.⁴C 09 D 11/00
11/16

識別記号

101

庁内整理番号

7016-4J
7016-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 記録液

⑯ 特 願 昭60-155711

⑰ 出 願 昭60(1985)7月15日

⑱ 発 明 者	岩 田	和 夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	栃 原	伸 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	小 池	祥 司	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑳ 出 願 人	キャノン株式会社		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉑ 代 理 人	弁理士 丸島 儀一			

明 細 書

1. 発明の名称

記 録 液

2. 特許請求の範囲

記録剤とこれを溶解又は分散する液媒体を主体として組成される記録液に於て、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイトのアルキレンオキサイド付加物及び／又は該付加物のアルキル、アルケニル又はアリールエーテル化物を含有することを特徴とする記録液。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、紙、フィルム、ガラス、金属、布綿等の被記録材、特に紙、布綿にインクを用いて記録する筆記具、インクジェットプリンタに好適な記録液に関する。

〔従来技術〕

筆記具、インクジェットプリンタ等に使用可能な記録液として、従来から実に種々の組成のものが提案されている。

筆記具、インクジェットプリンタ等に使用される記録液に要求される性能としては、

- (1) 筆記又は印字物に滲みを生じないこと、
 - (2) 筆記又は印字物が速乾性であること、
 - (3) 長期間放置した場合でも、ペン先又はプリントヘッドが乾燥しにくく、ノズルに目詰りを生じさせないこと、
 - (4) 保存安全性が良いこと、
 - (5) 安全性が高いこと、
- 等が挙げられる。

これらの要求性能のうち、特に技術的に難しいのが、(1)、(2)及び(3)である。一般に、印字物の速乾性とペン先、プリンタヘッドの乾燥性は互いに相反する関係にあるからである。

例えば、筆記、印字物の乾燥性を改善するために、インク中に界面活性剤を添加するという方法が通常考えられる手段である。

この場合、ノート、レポート用紙、コピー用紙、便せん等のオフィスで一般に使われてい

る紙や布綿に筆記したり、印字したりすると、インクが紙や布綿の繊維に沿って広がり、滲みが発生する。

また、インク中に水溶性ポリマーを添加する方法も、筆記物、印字物の乾燥性を改善する方法でよく使われている。この場合、滲みを抑えることが可能であるが、ペン先やプリンタヘッド先端が乾燥しやすくなり、筆記又は印字上著しい障害となる。

そこで、従来、例えば一般のインクジェットプリンタで記録を行なう場合、インクジェットプリンタ専用の紙、つまりインク吸収性が良く、且つ不定形の滲みを生じにくい専用紙を、プリンタヘッド部で乾燥しにくいように設計したインクと組合わせて使用することにより、前記(1)～(3)を同時に満足するようなシステムを構成している。

このようなプリンタのシステムでは、ノート、レポート用紙、コピー用紙、便せん等のオフィスで一般に使われている紙に対しては、

満足な印字が行なえず、特に細かい野線や細かい文字、JIS第二水準として規定されているような複雑な漢字が不鮮明で見づらいものとなることが多かった。

また、前記の如き紙は一般的には万年筆等の水性インクを使った筆記具に対して滲みが発生しにくいようにサイズ処理が製紙工程で行なわれている為、筆記した場合に手がインクで汚れたり、又インクジェットプリンタで印字した場合、インクが紙内部へ浸透しにくく、従って印字部の乾燥性が悪く乾燥に時間がかかるためプリンタのカバーで印字物がこすれて汚れる、プリント物を手で触れるとインクが手につく等の問題があった。

そこで今迄に種々の改良が試みられているが、前記の滲み筆記、印字物の乾燥性、ペン先やプリントヘッドの乾燥性等の問題点をすべて解決するというインクは今迄に得られていないのが現状である。

(発明が解決しようとする問題点)

そこで本発明の目的は、種々の筆記具、インクジェットプリンタ等に使用でき、且つ前述した従来インクの問題点を解決することにある。

つまり、本発明の目的は、筆記物及び印字物の滲みと乾燥性を改善し、ペン先やプリンタヘッドでの目詰りを生じない、保存安定性、安全性に優れた記録液を得ることにある。

(問題点を解決するための手段)

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、記録剤とこれを溶解又は分散する液媒体を主体として組成される記録液に於て、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイトのアルキレンオキサイド付加物及び／又は該付加物のアルキル、アルケニル又はアリールエーテル化物を含有することを特徴とする記録液である。但し、分子内にエステル構造を含む化合物を除く。

<作用>

本発明の記録液は、少なくとも水、記録剤及びソルビトール、ソルビタン、ソルバイトのアルキレンオキサイド付加物及び／又は該付加物のアルキル、アルケニル又はアリールエーテル化物を含む。

本発明でいう、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイトのアルキレンオキサイド付加物とは、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイトの水酸基にアルキレンオキサイドが付加したものである。

また、該付加物のアルキル、アルケニル又はアリールエーテル化物とは、該付加物中に含まれる水酸基をアルキル、アルケニル又はアリールエーテル化した化合物である。

本発明に係るソルビトールは $C_6H_{14}O_8$ の化学式で示される糖アルコールであり、ソルビタン、ソルバイトは、ソルビトールを分子内脱水することにより合成できる化合物である。

また、ソルビトール及びその誘導体に付加す

るアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。ソルビトール及びその誘導体1分子に対して付加するアルキレンオキサイドのモル数は1~50が良く、好適には2~25である。

また、付加するアルキレンオキサイドは、同一のものでも異種のものでも良く、更にブロック共重合体の形態でもランダム共重合体の形態であっても良い。

前記ソルビトール及びその誘導体のアルキレンオキサイド付加物をエーテル化するアルキル基、アルケニル基又はアリール基としては、C₁~C₂₀のアルキル基、アルケニル基及びフェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基等のアリール基が挙げられる。

エーテル化の位置は、ソルビトール及びその誘導体の水酸基であっても、アルキレンオキサイド鎖末端の水酸基であっても良い。

本発明に係るソルビトール及びその誘導体の

アルキレンオキサイド付加物及びそのエーテル化合物は、分子内にエステル構造を含まないことを特徴とし、この点で従来公知のポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のソルビタン系のノニオン系界面活性剤と全く異なるものである。

本発明に係るソルビトール及びその誘導体のアルキレンオキサイド付加物及びそのエーテル化合物は、用いるアルキレンオキサイド、アルキル基、アルケニル基又はアリール基の種類、アルキレンオキサイドの付加モル数、エーテル化の度合等、種々の条件により、その粘度、水に対する溶解度等の物性を異にする。

一般にエチレンオキサイド付加物は、滲みを生じにくく、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の付加物やアルキル、アルケニル、アリールエーテル化合物は、乾燥性に優れているが、やや水に溶けにくい傾向が見られるので、必要に応じて1種又は2種以上混合して使用するのが好ましい。

なお、本発明のインクは上記成分の他にも~~必要に応じて~~、必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐防カビ剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、水溶性ポリマー等の種々の添加剤を添加しても良い。

具体的に水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキシレングリコール、グリセリン等の多価アルコール及びそのアルキルエーテル、アリールエーテル等の誘導体N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、ε-ブチロラクトン、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジアセトンアルコール、トリエタノールアミン、ヒドロキシエ

これらの化合物のインクに対する添加量については化合物の特性によって、添加剤のように少量添加する場合から、溶剤のように多量に使用する場合まであり、添加量については特に制限されるものではない。

本発明に使用する記録剤としては染料、顔料のいずれも使用可能であり、カラーインデックス(Color Index)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料はそのほとんどすべてが使用でき、更には顔料についても、水性液媒体に分散した状態で使用することが可能である。

また、カラーインデックスに記載のないものであっても、水溶性の染料であれば使用でき、また顔料についても、カラーインデックスに記載されていないものでも、水性液媒体中に分散し得るものであれば使用できる。

これらの記録剤の使用量については、特に制限するものではないが、一般的には記録液全重量に対し0.1~15重量%の範囲が好適である。

チルモルホリン等が挙げられる。更に界面活性剤としては種々のアニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系の界面活性剤が使用できるが、インクの保存安定性の見地から、分子内にカルボン酸エステル構造、アミド構造等の加水分解され易い構造を含まない界面活性剤を使用することが望ましい。

以下に、実施例、比較例により、本発明を更に詳しく説明する。以下において「部」はすべて「重量部」を示すものとする。またEOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドを示す。



実施例 1

C. I. フードブラック 2	5部
ソルビトールのEO付加物 (平均分子量650)	15部
水	80部

上記の組成で十分に攪拌を行なった後、孔径が1μmのフロロポアフィルター（住友電気工業（株）製：商標名）で濾過し、本発明の記録液とした。

実施例 2

C. I. フードブラック 2	5部
ソルビトールのEO付加物 (平均分子量1050)	15部
ソルビトールのEO、PO付加物のラウリルエーテル (EO/POのモル比1:1, 平均分子量850)	0.1部
エチレングリコール	5部
水	75部

上記の組成で実施例1と同様にして本発明の記録液を調製した。

実施例 3

C. I. フードブラック 2	5部
ソルビトールのPO付加物 (平均分子量670)	15部
水	80部

上記の組成で実施例1と同様にして本発明の記録液を調製した。

実施例 4

C. I. ダイレクトブルー-86	3部
ソルビタンのPO付加物のラウリルエーテル (平均分子量850)	0.2部
エチレングリコール	20部
トリエタノールアミン	5部
ポリビニルピロリドン K-15 (GAF社（米国）製のポリビニルピロリドンの商標名)	0.1部
水	72部

上記の組成で実施例1と同様にして本発明の記録液を調製した。

実施例 5

C. I. ダイレクトブラック 154	5部
ソルビトールのPO付加物 (平均分子量610)	10部
エチレングリコール	10部
ニツコールNP-15	0.1部
(ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル 日光ケミカルス（株）製：商標名)	0.1部
水	75部

上記の組成で実施例1と同様にして本発明の記録液を調製した。

実施例 6

C. I. アシッドレッド 8	3部
ソルビトールのEO付加物のメチルエーテル (平均分子量700)	20部
グリセリン	10部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.2部
水	67部

上記の組成で実施例1と同様にして本発明の記録液を調製した。

実施例 7

C. I. アシッドブルー 9	4部
ソルビトールのEO付加物 (平均分子量600)	10部
マルトースのEO付加物 (平均分子量580)	5部
エチレングリコール	5部
エマルゲン PP-150 (花王石鹼(株)製, 商品名, オキシエチレン オキシプロピレンブロックポリマー)	0.1部
水	70部

上記の組成で実施例 1 と同様にして本発明の記録液を調製した。

実施例 8

MA-100 (三菱化成工業(株)製, 商標名, カーボンブラック)	3部
ソルビトールのEO付加物のフェニルエーテル (平均分子量880)	2部
デモールN (花王石鹼(株)製, 商品名, β -ナフタレンスルホン酸 ホルマリン縮合物のナトリウム塩)	0.5部
エチレングリコール	20部
ジエチレングリコール	10部
トリエタノールアミン	5部
水	60部

応用例 1

実施例 1 ~ 8、比較例 1、2 のインクの物性及びインクジェットプリンタで印字した場合の印字の評価結果及び保存安定性の評価結果を表 1 に示す。

表 1 において、プリンタの“B”は発熱素子をインクの突出エネルギー源として利用したインクジェットプリンタ (オリフィスサイズ 50 \times 40 μ , ノズル数 24 本) を示し、P はピエゾ圧電素子をインクの吐出エネルギー源として利用したインクジェットプリンタ (オリフィスサイズ 65 μ , ノズル数 4 本) を示し、滲みの発生率、印字の乾燥性の評価に使ったプリンタの種類を示す。

滲みの発生率については、市販の連続伝票用紙にプリンタで 300 ドットを連続しないようにプリントした後、一時間以上放置し、顕微鏡で滲みが発生したドットの数を数え%を基に評価した。(22 \pm 5 $^{\circ}$ C, 60 \pm 10% RH にて印字)

上記の組成で実施例 1 と同様にして本発明の記録液を調製した。

比較例 1

実施例 1 のソルビトールのEO付加物をポリエチレングリコール 600 (平均分子量 600) に置換し、次の組成とした。

C. I. フードブラック 2	5部
ポリエチレングリコール 600	15部
水	80部

比較例 2

実施例 4 のソルビタンのPO付加物のラウリルエーテルをレオドール TW-L 120 (ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノラウレートの商品名、花王石鹼(株)製) に置換し、次の組成とした。

C. I. ダイレクトブルー 86	3部
レオドール TW-L 120	0.2部
エチレングリコール	20部
トリエタノールアミン	5部
ポリビニルピロリドン K-15	0.1部
水	72部

○ : 15% 以下

△ : 16 ~ 40 %

× : 41 % 以上

印字の乾燥性については市販の連続伝票用紙にプリンタで英数文字を印字した後、10、20、30、40、50、60 秒後に濾紙 (東洋濾紙(株)製 No. 2, 商標名) にて印字部をこすり、印字が汚れなくなるまでの秒数をもとにして判定した。(22 \pm 5 $^{\circ}$ C, 60 \pm 10% RH にて印字, 測定)

○ : 20 秒以内

△ : 20 ~ 40 秒

× : 41 秒以上

保存安定性については各インクを耐熱性のガラスビンに 100 cc ずつ入れて、60 $^{\circ}$ C の恒温槽にて 3 ヶ月保存した後、プリンタで連続伝票用紙 100 枚に印字し、評価した。

○ : 異常なし

× : 異常発生 (目詰り, 不吐出, 変色等が発生)

表1 インクの物性及び評価結果

No	物 性 (25℃)		プリンタ	にじみの発生率	印字の乾燥性	保 存安定性
	粘 度 (cP)	表面張力 (dyn/cm)				
実施例1	2.2	64	B	○	△	○
" 2	2.5	46	P	○	○	○
" 3	2.5	47	B	○	○	○
" 4	3.2	41	P	○	○	○
" 5	2.3	43	B	○	○	○
" 6	2.7	36	B	○	○	○
" 7	3.1	45	B	○	○	○
" 8	4.2	41	P	○	○	○
比較例1	2.9	51	B	×	×	○
" 2	3.1	39	P	×	△	×

応用例 2

次に実施例1～8、比較例1、2の各インクを市販の水性マーカーペンに充填し、官製はがきに筆記した場合の評価を表2に示す。

表2 筆記具への応用時の評価結果

No	にじみの発生程度	筆跡の乾燥性
実施例1	殆んど目立たない	30秒以内
" 2	"	20秒以内
" 3	"	10秒以内
" 4	"	20秒以内
" 5	"	10秒以内
" 6	"	10秒以内
" 7	"	20秒以内
" 8	"	30秒以内
比較例1	顕著である	60秒以内
" 2	"	20秒以内

表2においてにじみの発生程度はタテ、ヨコ8mm程度の文字を筆記し、目視にて測定した。
(22℃±5℃、60±10%RHにて判定)

筆跡の乾燥性についても同様の文字を筆記した後、速紙をのせてこすり、速紙が汚れなくなるまでの秒数にて評価した。

〔効果〕

本発明の記録液は、特に印字物、筆記物の滲みが少なく、乾燥性に優れており、インクジェットプリンタ及び筆記具用のインクとして好適なものである。

また、本発明に用いるソルビトール、ソルビタン、ソルバイトのアルキレンオキサイド付加物及び／又は該付加物のアルキル、アルケニル又はアリールエーテル化物は、その分子内にエステル構造を含んでいないので、従来から知られているポリオキシエチレン、ソルビタンモノラウレート等のソルビタン系のノニオン系界面活性剤のように、水性液媒体中で加水分解することもなく安定であり、インク自体の保存安定性も良好である。

更に、実施例1～8のインクをインクジェットプリンタに使用して、インクジェットプリン

タ用OHPフィルム、綿100%のブロード生地印字を試みたが、いずれも滲みが少なく、良好な印字が可能となった。

特許出願人 キヤノン株式会社

代 理 人 丸 島 儀



特開昭62-15269 (7)

手続補正書(自発)

昭和60年12月6日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第 155711 号

2. 発明の名称

記録液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都大田区下丸子3-30-2

名称 (100) キヤノン株式会社

代表者 賀 来 龍 三 郎

4. 代理人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内(電話758-2111)

氏 名 (6987) 弁理士 丸 島 儀 一

方 式 査 査

矢 代



Best Available Copy

AN 1987-060583 [09] WPIDS

DNC C1987-025376

TI Recording soln. used in ink jet printer - contains alkylene oxide adducts of sorbitol, sorbitan sorbite and their derivs.

DC A97 E19 F06 G02

PA (CANO) CANON KK

CYC 1

PI JP 62015269 A 19870123 (198709)* 7

JP 06053866 B2 19940720 (199427) 7 C09D011-00

ADT JP 62015269 A JP 1985-155711 19850715; JP 06053866 B2 JP 1985-155711 19850715

FDT JP 06053866 B2 Based on JP 62015269

PRAI JP 1985-155711 19850715

IC C09D011-00

ICM C09D011-00

ICS B41J002-01; B41M005-00

AB JP 62015269 A UPAB: 19930922

Recording soln. composed of recording medium and soln. medium to dissolve or disperse the recording medium, contains alkyleneoxide adducts of sorbitan, sorbitan, sorbite and/or alkyl, alkenyl or aryl ether of the adducts.

USE/ADVANTAGE - Suitable for writing instruments and ink jet printer etc. on paper, cloth etc. Ink does not blur as much and dries quickly. As the adducts and/or alkyl, alkenyl or aryl ethers do not contain ether-structure in a molecule, they do not hydrolyse in aq. soln. medium and have shelf-stability. The ink does not blur on OHP film for ink jet printer and broad cloth of 100% cotton.

O/O

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A08-M01A; A12-D05B; A12-S05Q; A12-W07D; E07-A02D; E10-A07; F03-F03; F03-F32; F05-A06B; G02-A04A